1/9/2

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002251661

WPI Acc No: 1979-50861B/197928

Cellulosic casing for foodstuffs partic. sausage - has interior coating of cellulosic ether and cationic resin

Patent Assignee: UNION CARBIDE CORP (UNIC )

Number of Countries: 006 Number of Patents: 010

Patent Family:

		· · · ·								
٠	Pat	ent No	Kind	Date	Applicat	No	Kind	Date	Week	
	BE	872822	- A	19790615	•				197928	B
_	<b>₹</b>	2853269	). A .	19800612	·		. :		198025	
	GB	2035842	A	19800625					198026	
	NL	7812313	A	19800623		• •		. •	198028	
	SE	7812497	<b>A</b> A	19800707					198030	
×	SE	8001769	A	19800707					198030	
	FR	2443979	A	19800814					198040	
		2459185	A	19810213					198114	
		2035842	В	19830511					198319	•
	-	2853269	č	19830511					198320	
		# 2 4 <b>4 4 7 2</b>								

Priority Applications (No Type Date): BE 872822 A 19781215 Abstract (Basic): BE 872822 A

A cellulosic casing (opt. crinkled) has an interior coating composed of a water-soluble cellulosic ether and a cationic thermosetting resin which is water-soluble or dispersible, but which by crosslinking becomes water-insoluble. The casing can enclose a fibrous sheet, and can also contain a mineral oil, a polyol, or the water-soluble addn. product of an alkylene oxide and a partial ester of a fatty acid.

ADVANTAGE

The coating causes the casing to adhere to the foodstuffs, but to be easily detached from it, and does not cause exudation of fat.

Title Terms: CELLULOSIC; CASING; FOOD; SAUSAGE; INTERIOR; COATING; CELLULOSIC; ETHER; CATION; RESIN

Derwent Class: A11; A97; D12; P73; Q34

International Patent Class (Additional): A22C-013/00; B32B-001/08;

B32B-023/22; B65D-065/38; C06J-000/00

File Segment: CPI; EngPI

Int. Cl. 2:

B 65 D 65/38

(9) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

A 22 C 13/00





Estiminging

Offenlegungsschrift 28 53 269

**(21)** 

Aktenzeichen:

P 28 53 269.6 27

2

Anmeldetag:

9. 12. 78

Offenlegungstag:

12. 6.80

30

Unionspriorität:

**33** 

Bezeichnung:

Nahrungsmittelhülle und Verfahren zu ihrer Herstellung

(11)

**(54)** 

Anmelder:

Union Carbide Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

1

Vertreter:

Eggert, H.-G., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 5000 Köln

(72)

Erfinder:

Rasmussen, Jerome Jordan Michael, Burbank; Oliver, Richard Lloyd, Schaumburg; III. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

# PATENTANWALT DR. HANS-GUNTHER EGGERT, DIPLOMCHEMIKER

5 KÖLN 51, OBERLÄNDER UFER 90

Köln, den 6. Dezember 1978 145

Union Carbide Corporation, 270 Park Avenue, New York, N.Y. 10017 (U.S.A.)

Nahrungsmittelhülle und Verfahren zu ihrer Herstellung

Patentansprüche:

- 1. Nahrungsmittelhülle aus Zellulose, enthaltend eine innere Beschichtung aus einem wasserlöslichen Zelluloseäther und einem kationischen hitzehärtbarten Harz.
  - Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine Faserbahn in die Hülle eingebettet enthält.
  - Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in geraffter Form vorliegt.
  - 4. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar ist.
  - 5. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz härtbar ist, wobei es vom wasserlöslichen in

den wasserunlöslichen Zustand übergeht.

- 6. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung weiterhin Mineralöle, Polyole
  und/oder wasserlösliche Alkylenoxidadukte von partiellen
  Fettsäureestern enthält.
- 7. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther ein nicht-ionischer wasserlöslicher Alkyl- oder Hydroxyalkylzellulolseäther und/oder
  ein anionischer wasserlöslicher Zelluloseäther ist.
- 8. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther Methylzellulose, Hydroxypropylzellulose, Hydroxypropylmethylzellulose, Äthylmethylzellulose, Hydroxyäthylzellulose und/oder Äthylhydroxyäthylzellulose ist.
- 9. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther Carboxymethylzellulose und/oder
  Carboxymethylhydroxyäthylzellulose ist.
- 10. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther Methylzellulose ist.
- 11. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ein Reaktionsprodukt eines Epichlorhydrins mit einem Polyamid, eines modifizierten Melamins
  mit Formaldehyd und/oder eines modifizierten Harnstoffs
  mit Formaldehyd ist.
- 12. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ein Reaktionsprodukt eines Epichlorhydrins mit einem Polyamid ist.

- 13. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ein Polyalkylenpolyamin oder dessen
  Salz ist.
- 14. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz Diäthylentriamin, Triäthylentetramin Tetraäthylenpentamin, 4,4'-Iminobisbutylamin und/oder 3,3',3"-Nitrilotrispropylamin ist.
- 15. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ein aldehyd-reaktives Polyalkylen-Polyamin mit einem Verhältnis von Kohlenstoffatomen zu Stickstoffatomen von nicht größer als etwa 4:1 ist.
- 16. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ein höheres Polyalkylen-polyamin ist, das entweder aus einem durch Homopolymerisation von Äthylenimin gebildeten Polyäthylenimin oder langkettigen Polyalkylenpolyaminen besteht, die durch Umsetzung eines einfachen Polyalkylen-polyamins mit etwa o,6 bis etwa 1,5 Mol eines Alkylendichlorids, Alkylendichlorhydrins oder Epichlorhydrins hergestellt worden sind.
- 17. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther Methylzellulose und das Harz
  das Reaktionsprodukt eines Epichlorhydrins mit einem Polyamid ist.
- 18. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Methylzellulose zu
  dem genannten Reaktionsprodukt etwa 10:1 beträgt.
- 19. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung zumindest etwa 1,0 mg Methylzellulose pro 645,2 cm<sup>2</sup> der inneren Hüllenoberfläche und

mindestens o,1 mg des genannten Reaktionsproduktes pro 645,2 cm² der inneren Hüllenoberfläche enthält.

- 20. Verfahren zur Herstellung einer Nahrungsmittelhülle aus Zellulose zur Verwendung in imbissartigen Produkten, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Oberfläche der genannten Nahrungsmittelhülle mit einer Beschichtungszusammensetzung beschichtet wird, die aus einem wasserlöslichen Zelluloseäther und einem kationischen hitzehärtbaren Harz besteht.
- 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar ist.
- 22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung eine wässrige Lösung oder Suspension ist, die zumindest etwa 0,286 Gew.% wasserlöslichen Zelluloseäther und zumindest etwa 0,029 Gew.% des genannten Harzes enthält.
- 23. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung in einer Menge von 3,5 mg pro 6,452 cm<sup>2</sup> der inneren Hüllenoberfläche vorliegt.
- 24. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz härtbar ist, wobei es vom wasserlöslichen in den wasserunlöslichen Zustand übergeht.
- 25. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther aus nicht-ionischen wasserlöslichen Alkyl- oder Hydroxyalkylzelluloseäthern und/oder anionischen wasserlöslichen Zelluloseäthern besteht.

- 26. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet. daß der Zelluloseäther aus Methylzellulose, Hydroxypropyl-methylzellulose, Hydroxypropylzellulose, Äthylmethylzellulose. Hydroxyäthylzellulose und/oder Äthylhydroxyäthylzellulose besteht.
- 27. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther aus Carboxymethylzellulose und/oder Carboxymethylhydroxyäthylzellulose besteht.
- 28. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther Methylzellulose ist.
- 29. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Harz Reaktionsprodukte eines Epichlor-hydrins und eines Polyamids, eines modifizierten Melamins und Formaldehyd und/oder eines modifizierten Harnstoffs und Formaldehyd sind.
- 30. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ein Reaktionsprodukt eines Epichlorhydrins und eines Polyamids ist.
- 31. Verfahren nach Anspruch 2c, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther Methylzellulose und das genannte Harz ein Reaktionsprodukt eines Epichlorhydrins und eines Polyamids ist.
- 32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Methylzellulose zu dem genannten Reaktionsprodukt etwa 10:1 beträgt.
- 33. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung zumindest etwa 1,0 mg Methylzellulose pro

- 645,2 cm<sup>2</sup> der inneren Hüllenoberfläche und zumindest etwa o,1 mg des genannten Reaktionsproduktes pro 645,2 cm<sup>2</sup> der inneren Hüllenoberfläche enthält.
- 34. Verfahren zur Herstellung eines verarbeiteten Nahrungsmittelproduktes, wie z.B. eines imbissartigen Produktes, worin das Nahrungsmittelprodukt in einer Nahrungsmittelhülle verarbeitet ist, wobei die Verbesserung darin besteht, eine Nahrungsmittelhülle aus Zellulose zu verwenden, die eine innere Beschichtung aus einem wasserlöslichen Zelluloseäther und einem kationischen hitzehärtbaren Harz hat, wobei sich besagte Nahrungsmittelhülle von dem Nahrungsmittelprodukt nach der Verarbeitung leicht ablösen läßt.
- 35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar ist.
- 36. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus einer wässrigen Lösung oder Suspension besteht, die mindestens etwa 0,286 Gew.% wasserlöslichen Zelluloseäther und mindestens etwa 0,029 Gew.% des genannten Harzes enthält.
- 37. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung in einer Menge von etwa 3,5 mg pro 6,452 cm<sup>2</sup> der inneren Hüllenoberfläche vorhanden ist.
- 38. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz härtbar ist und dabei aus dem wasserlöslichen und in den wasserunlöslichen Zustand übergeht.
- 39. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther aus nicht-ionischen wasserlöslichen Alkyl- oder Hydroxyalkylzelluloseäthern und anionischen

wasserlöslichen Zelluloseäthern besteht.

- 40. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther aus Methylzellulose, Hydroxymethylzellulose, Hydroxypropylzellulose, Äthylmethylzellulose, Hydroxyäthylzellulose und/oder Äthylhydroxyäthylzellulose besteht.
- 41. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther aus Carboxymethylzellulose und/oder Carboxymethylhydroxyäthylzellulose besteht.
- 42. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther Methylzellulose ist.
- 43. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz aus Reaktionsprodukten eines Epichlorhydrins und eines Polyamids, eines modifizierten Melamins und Formaldehyds und/oder eines modifizierten Harnstoffs und Formaldehyd besteht.
- 44. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz das Reaktionsprodukt eines Epichlorhydrins und eines Polyamids ist.
- 45. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseäther Methylzellulose und das Harz das Reaktionsprodukt eines Epichlorhydrins und eines Polyamids ist.
- 46. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Methyzellulose zu dem genannten Reaktionsprodukt etwa 10:1 beträgt.

- 47. Verfahren nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung zumindest etwa 1,0 mg Methylzellulose pro 645,2 cm<sup>2</sup> der inneren Hüllenoberfläche und zumindest etwa 0,1 mg des genannten Reaktionsproduktes pro 645,2 cm<sup>2</sup> der inneren Hüllenoberfläche enthält.
- 48. Nahrungsmittelhülle aus Zellulose, enthaltend eine innere Beschichtung, bestehend aus einem wasserlöslichen Zelluloseäther und einem wasserlöslichen Protein.
- 49. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, daß das Protein Gelatine, Eieralbumin und/oder
  Glutenin ist.
- 50. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung durch Einfüllen in die Hülle aufgebracht wird.
- 51. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung durch Sprühraffen in der Hülle aufgebracht wird.

# PATENTANWALT DR. HANS-GUNTHER EGGERT, DIPLOMCHEMIKER 5 KÖLN 51, OBERLÄNDER UFER 90

- 9 -

Beschreibung:

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Nahrungsmittelhülle, insbesondere eine Nahrungsmittelhülle aus Zellulose, die sich zum Umhüllen und Verarbeiten eines Nahrungsmittelproduktes eignet und sich danach von dem Nahrungsmittelprodukt entfernen läßt, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf eine Nahrungsmittelhülle aus Zellulose, die sich zur Verwendung bei einem
Trocken-Wurstprodukt mit kleinem Durchmesser eignet, die in
der Industrie allgemein als "snack-foods" (Imbisse) bezeichnet werden. Diese snack-foods (Imbisse) werden gegenwärtig
in essbaren Kollagenhüllen verarbeitet.

Im allgemeinen sind die in der Lebensmittelverarbeitungsindustrie verwendeten Nahrungsmittelhüllen dünnwandige
Schläuche mit unterschiedlichen Durchmessern, die aus regenerierter Zellulose, Zellulosederivaten, Alginaten, Kollagen
und dergleichen hergestellt werden. Einige Arten von Nahrungsmittelhüllen enthalten eine Faserstoffbahn, die in die
Hüllenwand eingebettet wird, und solche Hüllen werden vom
Fachmann gewöhnlich als "fasrige Nahrungsmittelhüllen" bezeichnet.

Es wurde nun gefunden, daß sich Imbissprodukte in Zellulose-Nahrungsmittelhüllen anstelle von Kollagenhüllen verarbeiten lassen und dadurch niedrigere Kosten verursachen, während die Produktivität durch den Einsatz von automatischen Einrichungen hoher Geschwindigkeit erhöht wird. Die Verwendung von Zellulose-Nahrungsmittelhüllen zum Verarbeiten von Imbissprodukten bringt einige Probleme mit sich, die sich im Zusammenhang mit essbaren Kollagenhüllen nicht stellen. Im allgemeinen wird eine essbare Kollagenhülle vor dem Gebrauch nicht von dem Imbissprodukt entfernt, während eine Nahrungsmittelhülle aus Zellulose hingegen entfernt werden muß.

Das Entfernen oder Abtrennen der Zellulosehülle wird vorzugsweise mit einer schnell laufenden automatischen Abschälmaschine durchgeführt, um die Kosten auf ein Minimum zu reduzieren.

Beim Entfernen der Zellulosehülle von der Fleischmasse oder der Wurst kommt es manchmal vor, daß etwas Fleischmasse an der Hülle haften bleibt und dadurch zusammen mit der Hülle von der Wurst abgerissen wird. Dies führt zu einer Beeinträchtigung der Wurstoberfläche und verursacht eine geringere Beliebtheit beim Verbraucher.

Typische Abschälmaschinen sind in den US-PSen 2 424 346, 2 514 660, 2 686 972 und 2 757 409 beschrieben. Solche Abschälmaschinen erfordern eine Fleischmasse, die der Ablösung der Nahrungsmittelhülle geringen Widerstand entgegensetzt, um zu vermeiden, daß das Produkt ungeschält durch die Maschine läuft oder sich in der Abschälmaschine staut. Ein nicht geschältes Produkt muß von Hand verarbeitet werden, wodurch sich die Betriebskosten erhöhen.

Die US-PSen 3 898 348, 2 901 358, 3 106 471, 3 158 492, 3 307 956, 3 442 663 und 3 558 331 befassen sich mit der Lösung des Problems, Nahrungsmittelhüllen gute Ablöseeigenschaften zu verleihen.

Ein weiteres Problem, das bei der Verwendung der übrigen Zellulosehüllen für Imbissprodukte auftaucht, ist die Neigung der Hülle, sich während der Verarbeitung von der darin enthaltenen Fleischmasse abzulösen, so daß sich Fett zwischen der Fleischmasse und der Hülle ansammeln kann. Das Auftreten von Fett an der Oberfläche kann zu einer verminderten Beliebtheit beim Verbraucher führen.

Die US-PSen 3 378 379 und 3 743 521 befassen sich mit der Lösung der Probleme, die bei Zellulosehüllen durch das oberflächliche Abscheiden von Fett auftauchen.

Im allgemeinen scheint es, daß die Probleme der guten Ablöseeigenschaften und der Vermeidung von Fettabscheidungen auf
der Oberfläche bei Zellulosehüllen für Imbissprodukte nicht
gelöst werden können, weil die beiden Merkmale gegensätzliche Effekte aufweisen. Es wäre zu erwarten, daß ein gutes
Trennmittel ein schwaches Adhäsionsvermögen zwischen der
Hülle und der Fleischmasse verursacht, so daß sich überschüssiges Fett an der Oberfläche ablagern kann. Bei der Lösung des Problems der Fettabscheidungen an der Oberfläche
wäre eine starke Adhäsion zwischen der Hülle und der Fleischmasse zu erwarten, wodurch sich schlechte Schäleigenschaften
ergeben.

Diese Annahmen wurden durch Versuche bestätigt.

Erfindungsgemäß wird eine Zellulose-Nahrungsmittelhülle zur Verfügung gestellt, die an der darin enthaltenen verarbeiteten Nahrungsmittelmasse gut haftet und die sich leicht von der Oberfläche der verarbeiteten Nahrungsmittelmasse entfernen läßt.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Nahrungsmittelhülle aus Zellulose, die sich in Verbindung mit Imbissprodukten verwenden läßt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Nahrungsmittelhülle aus Zellulose in geraffter Form.

Weitere Aufgaben und Vorteile der Erfindung sind in der folgenden Beschreibung ausgeführt oder gehen in naheliegender Weise ohne nähere Bezugnahme aus den Patentansprüchen hervor. Eine besondere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht aus einer Nahrungsmittelhülle aus Zellulose mit einer Innenbeschichtung aus einem wasserlöslichen Zellulose-äther und einem kationischen hitzehärtbaren Harz.

Im allgemeinen ist die Nahrungsmittelhülle schlauchförmig und die Nahrungsmittelhüllen aus Zellulose umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, nach bekannten Methoden hergestellte regenerierte Zellulosehüllen mit oder ohne Fasergewebe.

Typische erfindungsgemäß geeignete wasserlösliche Zelluloseäther sind z.B. nicht ionische wasserlösliche Alkyl- und Hydroxyalkylzelluloseäther, wie z.B. Methylzellulose, Hydroxypropylmethylzellulose, Hydroxypropylzellulose, Äthylmethylzellulose, Hydroxyäthylzellulose und Äthylhydroxyäthylzellulose sowie anionische wasserlösliche Zelluloseäther,
wie z.B. Carboxymethylzellulose oder Carboxymethylhydroxyäthylzellulose. Methylzellulose ist besonders bevorzugt.

Im Handel sind Carboxymethylzellulose und Carboxymethylhydroxyäthylzellulose gewöhnlich als Natriumsalze erhältlich und es ist üblich, die Handelsprodukte nicht ausdrücklich als Natriumsalze zu bezeichnen. Erfindungsgemäß soll daher die Bezeichnung dieser Stoffe auch deren Natriumsalze und Salze anderer Alkalimetalle einschließen.

Andere geeignete Zelluloseäther sind die alkalilöslichen Zelluloseäther, wie z.B. alkalilösliche Methylzellulose und Hydroxyäthylzellulose. Erfindungsgemäß soll die Definition wasserlöslich auch die alkalilöslichen Zelluloseäther mit umfassen. Die erfindungsgemäß verwendbaren kationischen hitzehärtbaren Harze sind vorzugsweise wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Harze, die zur unlöslichen Form gehärtet werden können. Die Harze umfassen auch die Reaktionsprodukte eines Epichlorhydrins und eines Polyamids, eines modifizierten Melamins und Formaldehyds, sowie eines modifizierten Harnstoffs und Formaldehyds. Außerdem sind Polyalkylenpolyamine und/oder deren Salze, die Polyamine einschliessen, wie z.B. Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin und die entsprechenden Polypropylenpolyamine sowie auch 4,4'-Iminobisbutylamin und 3,3',3"-Nitrolotrispropylamin verwendbar. Im allgemeinen kann ein Aldehyd-reaktives Polyalkylen-Polyamin verwendet werden, bei dem das Verhältnis der Kohlenstoffatome zu den Stickstoffatomen nicht größer als etwa 4:1 ist.

Die höheren Polyalkylen-Polyamine, einschließlich Polyäthylenimin (gebildet durch Homopolymerisation von Äthylenimin) und
langkettige Polyalkylen-Polyamine, gebildet durch Reaktion
eines einfachen Alkylendiamins oder eines einfachen Polyalkylen-Polyamins mit etwa o,6 bis etwa 1,5 Molen eines Alkylendichlorids, Alkylendichlorhydrins oder Epichlorhydrins, können ebenfalls verwendet werden.

Ein Verfahren zur Herstellung der Epichlorhydrin-Polyamin-Zusammensetzungen ist in der US-PS 2 926 154 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung der kationischen hitzehärtbaren Melamin-Formaldehyd-Harz-Zusammensetzungen ist in der US-PS 2 796 362 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung hitzehärtbarer Harnstoff-Formaldehyd-Harze ist in der US-PS 2 616 874 beschrieben.

Zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignete Überzugszusammensetzungen sind homogene wässrige Lösungen oder Suspensionen, die in charakteristischer Weise zumindest etwa o,286 Gew.% eines wasserlöslichen Zelluloseäthers und zumindest etwa o,029 Gew.% eines kationischen hitzehärtbaren Harzes enthalten, wenn die Überzugszusammensetzung durch internes Versprühen während des Raffens angewendet wird. Die Konzentrationen können beim Schlämmen (slugging) auch niedriger sein. Das bevorzugte Verhältnis der wasserlöslichen Zellulose zu dem kationischen hitzehärtbaren Harz in der Überzugszusammensetzung hängt von den speziellen Chemikalien ab und kann durch einfache Versuche ermittelt werden. Für Methylzellulose und Kymene (auch Harz 4190 genannt), einem Handelsprodukt von Hercules Inc. liegt das bevorzugte Gewichtsverhältnis bei etwa 10:1.

Geeignete Überzugszusammensetzungen können auch andere Bestandteile enthalten, wie z.B. Mineralöle, Poliole, wie z.B. Propylenglykol, Glyzerin, Triäthylenglykol und Sorbit und wasserlösliche Alkylenoxidaddukte von partiellen Fettsäuresetern, wie z.B. äthoxylierte Fettsäure-Partialester von Polyolen, wie z.B. Anhydrosorbit, Glyzerin, Polyglyzerin, Pentaerythrit und Glucoside. Typische wasserlösliche Addukte dieser Klasse sind die Handelsprodukte unter dem Handelsnamen "Tween" (Atlas Chemical Industries, Inc.). Diese Best undteile dienen als Verarbeitungshilfen.

Es ist bekannt, daß eine Anzahl Faktoren die Herstellung geraffter Hüllenstäbe und die Eignung der gerafften Hüllenstäbe bei der Verwendung in der Verarbeitung verschiedener Arten von Nahrungsmitteln beeinflusst, insbesondere wenn automatische Einrichtungen mit hoher Geschwindigkeit bei den Raffund Stopfvorgängen verwendet werden. Es ist z.B. bekannt, daß bei zu hohem Feuchtigkeitsgehalt der röhrenförmigen Hülle Schwierigkeiten hinsichtlich eines guten Verlaufes der Faltungen und Raffungen auftreten, und der erhaltene geraffte Hüllenstab zeigt "Verbiegungen und Schlängelungen" ("bowing and snaking"), wodurch die Stopfvorgänge erschwert werden. Weiterhin wurde gefunden, daß, wenn die Hülle im Verlauf des Raffprozesses mit Wasser in Berührung gebracht wird, die Anwendung von übermäßigen Wassermengen ein Hängenbleiben der Hülle am Raffdorn verursachen kann, wodurch die weitere Verarbeitung sehr schwierig, wenn nicht sogar unmöglich gemacht werden kann.

Dementsprechend wurde gefunden, wenn z.B. die hierin beschriebenen Überzugszusammensetzungen beispielsweise angewendet werden sollen, indem die röhrenförmige Hülle während des Raffvorganges über einen Raffdorn läuft, dass die Menge der verwendeten Überzugszusammensetzungen kontrolliert werden muß, um die gewünschte Wassermenge zu der Hülle hinzuzusetzen. Es ist gleichfalls vorteilhaft, zu vermeiden, mehr Überzugszusammensetzung aufzubringen, als von der Hülle festgehalten werden kann, um einen Verlust oder eine Vergeudung überschüssiger Beschichtungszusammensetzung oder deren Anreicherung in bestimmten Gebieten der gerafften Stäbe mit den sich daraus ergebenden nachteiligen Effekten zu vermeiden. Im allgemeinen liegt der Anwendungsbereich der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen auf den Hüllen bei etwa 3,5 mg/6,452 cm² (1 square inch) der inneren Hüllenoberfläche.

Die Menge an Wasser und anderen auf die Oberfläche der Hülle aufgebrachten Bestandteile kann kontrolliert werden, indem die Menge der eingesetzten Überzugszusammensetzung und/oder der Konzentration der Bestandteile der Überzugszusammen-setzungen variiert werden.

Das Aufbringen der Überzugszusammensetzungen auf die innere Hüllenoberfläche kann durch eine Anzahl bekannter Methoden erfolgen. So kann die Überzugszusammensetzung beispielsweise in die Hülle in Form einer flüssigen Aufschlämmung eingebracht werden, wobei beim Fortschreiten der Hülle die flüssige Aufschlämmung deren innere Oberfläche überzieht. Ein typisches Schlämmverfahren ist in der US-PS 3 378 379 beschrieben. Andererseits kann die wässrige Überzugszusammensetzung auch durch einen hohlen Dorn auf die innere Hüllenoberfläche aufgebracht werden, über den die Hülle vorgeschoben wird, wie z.B. durch einen Dorn einer Hüllenraffmaschine der Weise, wie sie in der US-PS 3 451 827 beschrieben ist. Diese Methode wird allgemein als "internes Sprühraffen" bezeichnet.

Die nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hergestellte Hülle enthält zumindest etwa o,o10 mg Methylzellulose und zumindest etwa o,o01 mg Kymene, ein Polyamid-Epichlorhydrin-Harz, pro 6,452 cm<sup>2</sup> (1 square inch) der inneren Hüllenoberfläche.

Die erfindungsgemäß hergestellten Hüllen können nicht nur bei der Herstellung von Imbissprodukten, sondern auch bei der Herstellung von Nahrungsmittelprodukten in breiten Bereichen hinsichtlich der Ansätze und Verarbeitungsbedingungen verwendet werden, da die Hüllen leicht von dem verarbeiteten Nahrungsmittelprodukt unter Verwendung von automatischen Schälmsschinen hoher Geschwindigkeit mit hoher Schälwirkung entfernt werden

können. Die in den erfindungsgemäßen Hüllen hergestellten Nahrungsmittelprodukte zeigen kein Abscheiden von Fett in der Oberfläche in unerwünschtem Maße.

Die hierin verwendete Bewertung des Oberflächen-Fettes ist eine subjektive Messung der Menge des auf der Fleischmassen-Ober-fläche angesammelten Fettes nach dem Schälen, worin "1" eine im wesentlichen fettfreie Oberfläche darstellt, "5" eine akzeptierbare (aber leicht fettige) Oberfläche darstellt und "10" starke Fettablagerungen bedeutet.

Der hier verwendete Ausdruck "Schälbarkeit" wird definiert, indem die Anzahl der Würste, die durch eine automatische Schälmaschine hoher Geschwindigkeit gut geschält werden, durch die Anzahl der insgesamt in die Schälmaschine eingegebenen Würste geteilt wird. Eine Schälbarkeit von zumindest etwa 95 3 wird als kommerziell akzeptierbar angesehen.

Die folgenden erläuternden Beispiele sollen die Erfindung nicht begrenzen. Zahlreiche weitere Beispiele können leicht im Rahmen der erfindungsgemäßen Grundsätze und Lehren ausgearbeitet werden. Die Beispiele sollen die Erfindung lediglich erläutern und die praktische Ausführung der Erfindung in keiner Weise begrenzen. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich Teile und Prozentangaben auf Gewichtsteile und Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

Es wurden Proben von Zelluloschüllen hergestellt, die die jeweiligen Hüllenzusammensetzungen mit den in Tabelle 1 gezeigten Verhältnissen der Bestandteile aufwiesen. Die innere Oberfläche der behandelten Hüllen enthielt eine gleichtstraige Beschichtung einer Mischung von Methylzellulose und Kymene.

Die in diesem Beispiel verwendeten Hüllenproben wurden aus handelsüblichen Zellulosehüllenproben mit einer Länge von 16,764 m (55 feet) und einer Flachweite von etwa 19,05 mm (0,75 inches) hergestellt. Die Hüllen wurden in einer Apparatur, wie sie in der US-PS 3 110 058 beschrieben ist, gerafft. Beim Raffen jeder 16,764 m langen Hülle wurde die spezielle Überzugszusammensetzung in einer Menge von etwa 3,5 mg der Überzugszusammensetzung pro 6,452 cm² (1 square inch) der inneren Hüllenoberfläche aufgegeben, in dem sie mit einem Druckluftstrom durch einen Raffdorn zugegeben wurden.

### Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt den Effekt des Verhältnisses von Methylzellulose zu Kymene in der Behandlungslösung auf die Schälbarkeit und die Oberflächenfett-Bewertung der behandelten Hüllen.
Die Hüllenproben Nr. 1 bis 16 wurden wie in Beispiel 1 hergestellt, mit einer Imbiss-Nahrungsmittel-Emulsion gestopft, die
aus einer nur aus Rindfleisch bestehenden Formulierung hergestellt vorden var, und durch eine handelsübliche Verarbeitungsapparatur (linking apparatus) zu Wurstprodukten verarbeitet
(linked) wurde.

Eine typische Imbiss-Emulsion hat einen vergleichsweise hohen Fettgehalt und enthält eine Starter-Kultur, wie z.B. Lactacel. Die verwendete Imbissemulsion wurde so ausgewählt, daß sie den typischen Imbissemulsionen ähnlich war.

											. •					٠					
Mineral- öl (g)	9.87	48.6	48.6	48.6	48.6	9.87	48.6	48.6	-	48.6	•	•	48.6	•	•	9.87	48.6	48.6		48.6	48.6
Propylen Glycol (g)	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4	434.0	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4	465.4
H20 (g)	426.9	436.9	436.9	434.1	431.2	428.4	422.7	3.94.1	434.0	406.15	217.4	431.5	431.5	431.5	431.5	431.5	428.9	437.9	446.9	455.9	6.494
Tween 80 (g)	12.1	12.1	12.1	12.1	12,1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12,1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1
Methyl-Zel- lulose (100% Feststoffe(q)	11.4	12.8	14, 25	17.1.	19,95	22.8	28.5	750	28.5	28.5	28.5	8,25	8.25	8.25	B. 25	8.25	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0
Kymene Lösungen (12,5% Feststof- fe( (g)	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	11.4	38.9	228.0	44.0	33.0	26.4	22.0	18.86	20.0	16.0	12.0	8,0	4.0
Hülle Proben Nr.	<del>,</del> .	~	<b>`</b>	4	er; ·	، ب	<u>ب</u>	æ ∢	Ø (			12			15		77	18	13	20	21

Beschichtungszusammensetzung

Tabelle I

Es wurde ein typisches Räucher- bzw. Produktverarbeitungsschema durchgeführt. Die Wurstprodukte wurden einer 12-minütigen Räucherung unterzogen. In der ersten Stunde wurde eine Trockenerhärtung (dry bulb setting) bei etwa 43,33°C durchgeführt und die Temperatur des feuchten Kolbens lag bei Umgehungstemperatur. Nach etwa einer Stunde wurde die Temperatur des feuchten Kolbens auf etwa 40,0°C eingestellt und die relative Feuchtigkeit betrug etwa 81 %. Diese Bedingungen wurden etwa 6 bis 7 Stunden aufrecht erhalten, um die Starter-Kultur zu entwickeln. Danach wurde die Temperatur des trockenen Kolbens auf etwa 60°C und die des feuchten Kolbens auf etwa 44,44°C eingestellt. Die relative Feuchtigkeit lag zwischen etwa 40 und etwa 41 % und diese Bedingungen wurden weitere 40 Stunden aufrecht erhalten. Nach einer Gesamtverarbeitungszeit von 48 Stunden wurden die Wurstprodukte etwa 10 Minuten mit kaltem Wasser abgekühlt und dann in einem Kühlraum bei einer Temperatur von etwa 4,44°C bis zum Abschälen gelagert.

Die verarbeiteten umhüllten Nahrungsmittelprodukte wurden mit Wasser besprüht, um die Hüllen zu befeuchten und dann wurden die Hüllen in einem handelsüblichen automatischen Schälapparat hoher Geschwindigkeit entfernt. Dazu wurde eine Ranger-Apollo-Schälmaschine hoher Geschwindigkeit verwendet.

Die geschälten Imbissprodukte wurden hinsichtlich der Anwesenheit von oberflächlichem Fett bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengefasst. Die Schälbarkeit der Hüllen der umhüllten Nahrungsmittelprodukte wurde bestimmt, indem die Zahl der in der Ranger-Apollo-Schälmaschine erfolgreich geschälten Würste durch die Gesamtzahl der getesteten Würste dividiert wurde.

				•													-			
Schälbarkeit %	86.5	86.0	6.46	95.8	93.9	97.6	^ ;	98.1	97.0	96.0	0	40.3	57.6	72.8	73.6	85.6	0,68	100.00	86.0	
Oberflächen- Fett Verhältnis	3	n	7	7	m	n	<b>~</b>	·	7	1		· CO	က	7	2	7	9	<b>∞</b> 3.	7	-
MC:Kymene Behandlung Verhältnis	4/1	4.5/1	5/1	6/1	1/1	8/1	10/1	20/1	20/1	1/9	1/1	1.5/1	2.0/1	2.5/1	3.0/1	3.5/1		. 1	;	
Kymene Behandlung/Menge (mg)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	5.0	1.7	10.0	1.9	1.4	1.2	1.0	8.0	1 2	ŧ,	1	
Metnyl-Cellulose Behandlung/Menge (mg) 645,2 cm	4.0	2.4	5.0	0.9	7.0	0.8	10.0	20.0	10.0	10.0	10.0	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	Sample # 1	Sample # 2	Sample # 3	
cen Nr.	-						:			•						•	reated Sa	reated Sa	reated Sa	

: Methyl Cellulose

Alle der verarbeiteten Imbissprodukte der Proben mit behandelten Hüllen in diesem Beispiel zeigten akzeptierbare Mengen an oberflächlichem Fett.

Die Hüllenproben-Nr. 3 bis 9 zeigten brauchbare Schälbarkeit, jedoch die Hüllenproben Nr. 1, 2 und 10 bis 16 zeigten einen für handelsübliche Zwecke nicht brauchbaren Grad an Fehlbarkeit.

Tabelle II zeigt, daß mit Zunahme des Behandlungsverhältnisses der Grad der Schälbarkeit anwächst. Dies zeigt, wie das bevorzugte Verhältnis von Zelluloseäther zu Harz bestimmt werden kann. Die unbehandelten Proben 1 bis 3 zeigen die unkontrollierte Änderung in der Leistungsfähigkeit. Die unbehandelte Probe 2 zeigt, daß das Produkt zum Abscheiden oder Ausfetten neigt, wie durch das hohe Fettverhältnis gezeigt wird. Die Schälbarkeit der unbehandelten Probe 2 war, wie erwartet, hoch, da infolge der Fettablagerung auf der Produktoberfläche die Hülle leicht ablösen läßt.

#### Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt die Wirkung der gesamten Behandlungsmengen auf die Produkteigenschaften. In diesem Beispiel wurden die Proben Nr. 7 und 17 bis 21, hergestellt nach Beispiel 1, verwendet. Zusätzlich wurden die Proben 36 und 37
in gleicher Weise hergestellt, um niedrigere Behandlungsmengen
zur Verfügung zu haben. Die Hüllenproben enthielten verschiedene Mengen Beschichtungszusammensetzung, worin das Verhältnis von Methylzellulose zu Kymene im wesentlichen konstant
gehalten wurde. Die Hüllenproben wurden gestopft, verarbeitet
und nach dem Verfahren, wie es in Beispiel 2 beschrieben ist,
geschält. Der Grad der Schälbarkeit der Hüllen sowie die Fettabscheidung an der Oberfläche wurden bestimmt, die Ergebnisse
sind in der Tabelle III zusammengefasst.

HHI	
(1)	
Ψ	
H	
<u>'w</u>	
ज़्	
Ė	

Schälbarkeit <sup>8</sup>	96.3	97.4	98.7	98.7	0.66	98.0	98.0	96.0.	
Oberflächen- ige Fett Ver-hältnis	6	2 9	2	2 9	2 9	1 9	2 9	1 9	
gesante.Be Obendlungsmenge	11.00	9.63	7.70	5.78	3.85	1.93	1.52	1.10	
MC-Kymene Behandlung Verhältnis	10:1	10:1	10:1	10:1	10:1	10:1	10:1	10:1	
Kymene Behandlung/Menge (mg)	1.00	0.88	0.70	0.53	0.35	0.18	0.14	0.1	-
Methyl-Cellulose Behandlung/Menge (mg) 645,2 cm <sup>2</sup>	10.00	8.75	7.00	5.25	3.50	1.75	1.38	1.0	
Hüllen Proben Nr.	7	17	. 18	19	20	. 21	36	37	

C- Methyl Cellulo

Alle in diesem Beispiel verwendeten Hüllen zeigten gute Schälbarkeit und gute Beständigkeit gegen Ausfetten (brauchbare Oberflächenfettverhältnisse). Dies zeigt, daß bei einem Behandlungsverhältnis von etwa 10:1 von Methylzellulose zu Kymene die Behandlung über einen weitern Bereich von Behandlungsmengen wirksam ist. Tabelle III zeigt, daß bei einem Behandlungsverhältnis von etwa 10:1 eine sehr niedrige Menge von Methylzellulose und Kymene wirksam ist.

## Beispiel 4

In diesem Beispiel wurden verschiedene Zelluloseäther und wasserlösliche kationische hitzehärtbare Harze untersucht. Es wurden die Überzugszusammensetzungen Nr. 22 bis 27 mit den Bestandteilen in den in Tabelle IV gezeigten Verhältnissen hergestellt. Die Hüllenproben Nr. 22 bis 27 wurden jeweils mit den Überzugszusammensetzungen Nr. 22 bis 27 behandelt. Die Überzugszusammensetzungen wurden durch innere Sprühraffung aufgebracht. Die gerafften Hüllen wurden mit einer Standard-Imbiss-Emulsion gestopft und unter den typischen Räucherbedingungen wie in Beispiel 2 beschrieben, verarbeitet.

Die verarbeiteten Nahrungsmittelprodukte wurden mit Wasser besprüht, um die Hüllen zu befeuchten, und dann wurden die Hüllen in einer Ranger Apollo Schälmaschine entfernt. Die Schälbarkeit der Hüllen und Oberflächen-Fett-Verhältnisse der Produkte ist in Tabelle IVa zusammengefasst. Die Behandlungsmengen und die Verhältnisse der jeweiligen Zelluloseäther zu den kationischen hitzehärtbaren Harzen ist ebenfalls in Tabelle IVa zusammengefasst.

Lie Dien Nr.	Harz (g)	Cellulose Mither (g)	Tween 80 (g)	1120(g)	Propylen- Glycol (g)	Mineral	
	22.8 g.Kymene (12.5% Solide)	28.5 g.Methyl Cellulose (1007 Solids)	12.1	434.1	465.4	48.6	
23	22.8 g.Kymene (12.5% Solids)	8.25 g.Methyl Cellulose (1007 Solids)	12.1	431.5	465.4	78.6	
. 57	45.6 g.Kymene (12.5% Solids)	8.25 g.CMC (100% Solids)	12.1	431.5	465.4	9.87	
25	22.8 g.Kymene (12.57 Solids)	8.25 g. CMIEC (1007 Solids)	12.1	431.5	465.4	48.6	
26	2.86 g. PEI (337 Solida)	8.25 g.CMC (1007 Solids)	12.1	431.5	465.4	48.6	-
27	2.86 g.Urea Formaldehyde (35% Solids)	8.25 g.CMC (1007 Solids)	12.1	431.5	465.4	48.6	
	CMC - Carbox CMNEC - Carbox PEI - Polyät	Carboxymethylcellulose Carboxymethylhydroxyäthylcellulose Polyäthylenimin	/lcellulose	•			•

Tubelle I

IVa	
Tabelle	

•	1				•		
Schälbar- keit, %	۲ 96	73.6	98.5	99.5	97.6	98.6	100.00
Oberflä- chen-Fett Verhält- nis	۳ ا	. 7	4	4	<b>'</b>	æ	œ
Cellulo- seäther Harzver- hältnis	10/1	2.9/1	1.42/1	2.85/1	8.64/1	8.14/1	<b>1</b> 1.
Harzbehand- lung, Menge <sub>2</sub> mg/645,2 cm <sup>2</sup>	1.0	1.0	2.0	1.0	0.33	0.35	;
Harz	·Kymene	Кутепе	Кутеле	Кумепе	Polyethylene- imine	Urea Formaldehyde	•
Cellulose- äther, Be- handlung/Menge mg/645,2 cm <sup>2</sup>	10.00	2.90	2.85	2.85	2.85	2.85	
Cellulose-Cellulose-Sather	Methyl Cellulose	Methyl Cellulose	Carboxy Methyl Cellulose	Carboxy Methyl Hydroxyethyl Cellulose	Carboxy Methyl Cellulose	Carboxy Methyl Cellulose	Untreated Sample \$2
Hüller Proben Nr.	22	23	24	25	5.6	27	

## Beispiel 5

In diesem Beispiel wurden die Hüllenproben Nr. 28 bis 32 mit einer typischen Imbissemulsion gestopft und unter den Räucherverarbeitungsbedingungen, wie in Beispiel 2 beschrieben, verarbeitet. Die verarbeiteten gestopften Hüllenproben Nr. 28 und 29 waren unbehandelt. Die Hüllenprobe Nr. 30 war mit Carboxymethylzellulose allein behandelt und die Hüllenprobe Nr. 31 war mit Kymene allein behandelt. Die Hüllenprobe Nr. 32 war mit einer Mischung von Carboxymethylzellulose und Kymene behandelt.

Die Schälbarkeit und Oberflächenfettverhältnisse der Hüllen dieses Beispiels sind in Tabelle V zusammengefasst.

üllen roben Nr.	n n	Behandly (mg/645,2cm²)	Behandlungsmenge 15,2cm²) Hülle 15	Oberflä- chen-Fett- Verhält- nis	Schäl- bar- keit
<b>58</b>	Unbehandelte Probe Nr.1			9	88
29	1 11 2	ţ t	E F	σ.	100
30	CHC	2.85	1	<b>.</b>	96
31	Kymene	i I	1.0	7	34
32	CMC und Kymene	2,85	1.0	4	98.5
CAC:	, Carboxymethyl-Cellulose				

abelle V

Die Tabelle V zeigt die überraschenden Ergebnisse der Erfindung. Die Hüllenprobe Nr. 30 zeigt das typische Ergebnis für die Anwendung eines ablösenden Mittels. In ähnlicher Weise zeigt die Hüllenprobe Nr. 31 das typische Ergebnis für die Verwendung eines kationischen hitzehärtbaren Harzes.

Es ist bekannt, daß die guten Eigenschaften der kationischen hitzehärtbaren Harze bei Trockenwürsten auf die irreversible Bindung des Harzes sowohl an der Fleischmasse als auch an der Hülle zurückzuführen ist.

Infolge dieses Wirkungsmechanismusses ist es überraschend, daß die Kombination des Zelluloseäthers und des kationischen hitzehärtbaren Harzes sowohl ein brauchbares Oberflächen-Fett-Verhältnis als auch eine brauchbare Schälbarkeit bewirkt. Es wäre zu erwarten gewesen, daß die zu erwartende irreversible Bindung des Harzes sowohl an der Fleischmasse als auch an der Hülle einen Einfluss auf die für eine brauchbare Schälbarkeit erforderliche Ablösbarkeit haben würde.

Es wird angenommen, daß nach der vorliegenden Erfindung ein neuer Wirkungsmechanismus zustande kommt. Infolge einer Vernetzung zwischen dem Zelluloseäther und dem kationischen hitzehärtbaren Harz kommt keine Bindung zwischen dem Harz und der Hülle zustande und im trockenen Zustand bindet das kationische hitzehärtbare Harz die Fleischmasse an den Zelluloseäther und der Zelluloseäther behält eine Bindung mit der Hülle. Beim Befeuchten ergibt der Zelluloseäther eine leichte Ablösbarkeit von der Hülle, so daß eine gute Schälbarkeit erhalten wird.

## Beispiel 6

Dieses Beispiel zeigt, daß der angenommene Wirkungsmechanismus richtig zu sein scheint.

Die Hülle Nr. 33 wurde zunächst mit Methylzellulose allein geschlämmt und dann mit Kymene allein sprühgerafft. Die Hüllenprobe Nr. 34 wurde mit Kymene allein geschlämmt und dann mit Methylzellulose sprühgerafft. Die Hüllenprobe Nr. 35 wurde mit einer erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung, enthaltend Methylzellulose und Kymene, geschlämmt.

Die Hüllenprobe Nr. 33 zeigte sowohl einen brauchbaren Fettabscheidungsgrad als auch brauchbare Schälbarkeit. Offenbar verhindert die Methylzellulose, daß sich Kymene an die Hülle bindet.

Die Hüllenprobe Nr. 34 zeigte einen brauchbaren Fettabscheidungsgrad, aber die Haftung zwischen Hülle, Harz und
Fleischmasse war so stark, daß infolge der schlechten Schälbarkeit die Oberfläche durch das Schälen beschädigt wurde.
Dies zeigt, daß Kymene eine irreversible Bindung mit der
Hülle bildet und daß durch die nachfolgende Behandlung mit
Methylzellulose keine gute Schälbarkeit erhalten werden
kann.

Die Hüllenprobe Nr. 35 zeigt die typischen erfindungsgemäßen Ergebnisse zum Vergleich.

Es ist von Interesse, daß die Behandlung der Hüllenprobe Nr. 34 für Imbissprodukte unbrauchbare Ergebnisse zeigt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefasst.

Schälbarkeit &	ğ	O.		<b>o</b>	·	96
Oberflächen-Fett-Ver- hältnis				2		2
Behandlung Typ		1.) Methylcellulose	2.) Kymene	1.) Kymene	2.) Methycellulose	Methylcellulose und Kymene
Hillen	Nr.	. 33	•	34		35

Tabelle VI

Es ist aus der US-PS 3 427 169 bekannt, daß Zellulosehüllen an Trockenwurstemulsionen anhaften können und die Schrumpfung der Wurst während der Nachbehandlung mitmachen, wenn man ein lösliches Protein mit einem Molekulargewicht oberhalb von etwa 10.000 und einem isoelektrischen Punkt im Bereich von einem pH-Wert von etwa 2 bis 6 verwendet. Diese löslichen Proteine umfassen Gluteline, Prolamine, Proline, Hydroxyproline, Histone, Elastine und Protamine. Typische Beispiele sind Eieralbumin, Edestin, Glutenin, Prokollagen, Gelatin und Gliadin.

Die folgenden Beispiele beziehen sich auf weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

### Beispiel 7

Eine Zellulose-Nahrungsmittelhülle nach Beispiel 1 wird mit der folgenden Beschichtungszusammensetzung innen geschlämmt:

2,85 g Gelatine
28,5 g Methylzellulose
442,7 g Wasser

Danach wurde die Hülle vor dem Raffen getrocknet. Während des Raffens wurde die folgende Beschichtungszusammensetzung in die Hülle gesprüht:

442,7 g Wasser 465,5 g Propylenglycol 12,1 g Tween 80 48,6 g Mineralöl

Die Behandlungsmenge beträgt etwa 30 mg pro 6,452 cm<sup>2</sup>.

Die Hülle wurde gestopft und verarbeitet wie in Beispiel 2.

Die Abschälbarkeit beträgt etwa 96 % und das Fettverhältnis etwa 2.

## Beispiel 8

A GALL

Das Beispiel 6 wird wiederholt, wobei die Gelatine durch 2,85 g Eieralbumin ersetzt wird.

Die Schälbarkeit beträgt etwa 95 % und der Fettabscheidungsgrad etwa 3.

## Beispiel 9

Das Beispiel 6 wird wiederholt, wobei Gelatine durch 2,85 g Glutenin ersetzt wird.

Die Schälbarkeit beträgt etwa 95 % und der Fettscheidungsgrad etwa 3.

Die Erfindung soll nicht durch die exakt angeführten Einzelheiten begrenzt werden, Abänderungen sind dem Fachmann geläufig.